

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

**(12) OFFICIAL GAZETTE FOR  
UNEXAMINED PATENT  
APPLICATIONS (A)**

(11) Unexamined Patent Application

Disclosure (Kokai) No.: 5-9282

(43) Disclosure Date: 01/19/93

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 G 64/96  
64/30

ID Code(s)  
NPT  
NPU

Intra-Bureau Nos.  
8933-4J  
8933-4J

FI

Basis classification

Request for Examination: Not filed. Number of Claims: 1 FD (Total of 6 pages)

(21) Application No. 3-189448

(22) Filing Date: 7/4/1991

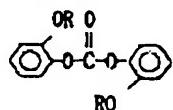
(71) Applicant: 000183646  
Idemitsu Kosan K.K.  
3-1-1 Marunouchi, Chiyoda-ku  
Tokyo  
(72) Inventor: Kazuhiro Shigematsu  
c/o Idemitsu Kosan K.K.  
1280-banchi, Kamiizumi  
Sodegaura-shi, Chiba-ken  
(72) Inventor: M. Togawa  
c/o Idemitsu Kosan K.K.  
1280-banchi, Kamiizumi  
Sodegaura-shi, Chiba-ken  
(74) Agent: Tetsuo ... [illegible], Patent Attorney

(54) [Title of the Invention] POLYCARBONATE MANUFACTURING METHOD

## (57) [Abstract]

[Object] The object of the present invention is to provide a method for the efficient manufacture of high-quality polycarbonates from bisphenols under mild conditions by means of an ester interchange reaction without using harmful carbonyl dihalides such as phosgene, etc., or halogen-containing carbonic acid ester forming compounds.

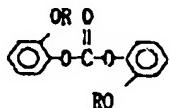
[Constitution] The present invention provides a polycarbonate manufacturing method that is characterized in that a bis[2-alkoxyphenyl] carbonate expressed by the following general formula [I]



(R in formula [I] indicates an alkyl group, and the two groups indicated by R in formula [I] may be the same or different.) and a bisphenol are subjected to an ester interchange reaction.

[Claims]

[Claim 1] A polycarbonate manufacturing method that is characterized in that a bis[2-alkoxyphenyl] carbonate expressed by the following general formula [I]



(R in formula [I] indicates an alkyl group, and the two groups indicated by R in formula [I] may be the same or different) and a bisphenol are subjected to an ester interchange reaction.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Utilization] The present invention relates to a polycarbonate manufacturing method, and more particularly relates to a polycarbonate manufacturing method for the efficient manufacture of high-quality polycarbonates from bisphenols under mild conditions by means of an ester interchange reaction without using harmful carbonyl dihalides such as phosgene, etc., or halogen-containing carbonic acid ester forming compounds.

[0002]

[Prior Art] Aromatic polycarbonates (PC) as represented by bisphenol A type polycarbonates are especially superior in terms of heat resistance and mechanical strength characteristics such as shock resistance, etc. Furthermore, such polycarbonates also possess numerous other special features as engineering resins; e. g., superiority in terms of many other characteristics such as solvent resistance, dimensional stability during molding, transparency, insulating properties and flame retarding properties, etc. Accordingly, such polycarbonates are used in a wide range of applications as materials in various fields such as precision machine parts, automotive parts, electrical and electronic materials and optical materials, etc.

[0003] Various methods have been proposed in the past as methods for manufacturing such polycarbonates; among these methods, methods that use a reaction of bisphenols such as bisphenol A, etc., and carbonic acid ester forming compounds are important from an industrial standpoint. In particular, (1) methods in which bisphenols and phosgene are reacted in a solvent, (2) methods in which bisphenols and phosgene are reacted at a gas-liquid interface, and (3) methods in which bisphenols and carbonic acid ester compounds are subjected to an ester interchange reaction, are especially important.

[0004] However, in the case of methods of the abovementioned (1), the following drawback is encountered: namely, expensive pyridine is used as a solvent in order to thoroughly dissolve not only the bisphenol but also the phosgene. Furthermore, in the case of the methods of (1) and (2), since phosgene which has a strong toxicity and corrosive properties is used, expensive materials and equipment are necessary from the standpoint of ensuring safety and preventing corrosion of the equipment used. On the other hand, methods utilizing the ester interchange reaction of (3) are simple methods that possess various advantages: e.g. such methods do not use difficult-to-handle phosgene, and are therefore safe; furthermore, the special use of a solvent is not always necessary. However,

conventionally proposed methods belonging to this category (3) suffer from technical problems: namely, since not all of these methods use appropriate ester compounds, etc., the reactivity is insufficient; furthermore, the polycarbonates that are obtained may be colored (as is described later), and it may be impossible to obtain high-quality polymers. Because of these problems, the industrial manufacture of polycarbonates of this type is currently performed almost exclusively by methods belonging to the abovementioned category (2).

[0005] However, since methods utilizing an ester interchange reaction as in the abovementioned (3) are simple methods that possess the basic advantage of not requiring the use of harmful halogen-containing compounds such as phosgene and chloroformates, etc., such methods should constitute methods that would surpass the methods of the abovementioned categories (1) and (2) in industrial terms if the abovementioned technical problems could be sufficiently resolved. In methods using such an ester interchange reaction, the selection of the compounds used as the carbonic acid esters that are reacted with the bisphenols is important, at least from the standpoint of obtaining a sufficient reactivity.

[0006] In view of these facts, various attempts have been made to solve the abovementioned technical problems relating to methods utilizing the ester interchange reaction of (3), and thus to manufacture high-quality polycarbonates with good efficiency. Among these conventional methods using an ester interchange reaction, a method that uses bis[2-alkoxycarbonylphenyl] carbonates as the carbonic acid esters that are reacted with the bisphenols has been proposed as a method that has attracted special attention (U. S. Patent No. 4,323,668). In the specification of this U. S. patent, it is indicated that the use of such bis[2-alkoxycarbonylphenyl] carbonates makes it possible to obtain high-quality polycarbonates by a reaction for a shorter time and at a lower temperature than in cases where a conventional diphenyl carbonate is used. However, in this conventional method, the following problem arises: namely, since the 2-alkoxydicarbonylphenols that are inevitably produced by the ester interchange reaction have a high boiling point, these compounds remain in the polymer, or else coloring of the polymer occurs if the temperature is elevated in order to reduce this residual amount.

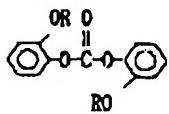
[0007]

[Problems to Be Solved by the Invention] The present invention was devised in light of the above facts. The object of the present invention is to solve the various problems encountered in the prior art, and to provide a polycarbonate manufacturing method that is extremely advantageous from a practical standpoint, and that makes it possible to obtain high-quality polycarbonates from bisphenols with good efficiency by means of a reaction for a short time under mild conditions (i. e., at a low temperature), by employing an ester interchange reaction using appropriate carbonic ester, without any need to use carbonyl dihalides such as phosgene, etc., or halogen-containing organic acid ester forming compounds (e.g., haloformate compounds such as chloroformate compounds, etc.) that are harmful and difficult to handle.

[0008]

[Means Used to Solve the Problems] In order to solve the various problems (mentioned above) that are encountered in conventional bisphenol type polycarbonate manufacturing methods, the present inventors conducted diligent research concerning methods utilizing an ester interchange reaction of carbonic acid esters and bisphenols that does not require the use of halogen-containing carbonic acid ester forming compounds such as phosgene, etc. that are harmful and difficult to handle. In this research, various types of investigations were performed with a special focus on the types of carbonic acid esters that are reacted with the bisphenols. As a result, the inventors discovered that the use of compounds with a specified structure, i. e., bis[2-alkoxyphenyl] carbonates, as the abovementioned carbonic acid esters causes the ester interchange reaction, i. e., the polymerization reaction, to proceed in a short time even at relatively low temperatures, so that various bisphenol type polycarbonates can be obtained with a good efficiency under mild conditions. Furthermore, the present inventors also made the following discovery: namely, if this method is used, since the 2-alkoxyphenols that are dissociated by the ester interchange reaction have a relatively low boiling point, these compounds can easily be removed from the product polymer or the reaction system during the reaction at a relatively low temperature, so that these compounds tend not to remain in the polymer, and so that problems such as a drop in quality due to coloring of the polymer, etc. are therefore eliminated, thus making it possible to obtain polycarbonates with a markedly high quality (including the feature just described) by means of a simple process.

[0009] The present inventors perfected the present invention mainly on the basis of these findings. Specifically, the present invention provides a polycarbonate manufacturing method that is characterized in that a bis[2-alkoxyphenyl] carbonate expressed by the following general formula [I]



(R in formula [I] indicates an alkyl group, and the two groups indicated by R in formula [I] may be the same or different) and a bisphenol are subjected to an ester interchange reaction.

[0010] R in the abovementioned general formula [I] may generally be any alkyl group; for example, alkyl groups with various structures having 1 to 6 carbon atoms can be used. However, as is noted below, if the ease of removing the 2-alkoxyphenols that are produced along with the polymer (polycarbonate) that constitutes the desired product is taken into account, alkyl groups with 1 to 4 carbon atoms are desirable.

[0011] Specifically, in the method of the present invention, the desired polycarbonates are synthesized by an ester interchange reaction of compounds expressed by the abovementioned general formula [I], i. e., bis[2-alkoxyphenyl] carbonates (hereafter abbreviated to "compounds [I]" in some cases) and the abovementioned bisphenols; however, the 2-alkoxyphenyl or

2-alkoxyphenoxy moieties contained in the compounds [I] are dissociated by the ester interchange reaction in this case. Accordingly, the polymer (polycarbonate) constituting the desired product and the abovementioned dissociated 2-alkoxyphenols are both present in the reaction mixture following the reaction. Consequently, it is necessary to remove the abovementioned 2-alkoxyphenols in order to purify the polymer. There are no particular restrictions on the method that is used to remove these 2-alkoxyphenols from the polymer; various types of methods may be used. Ordinarily, however, a method in which the 2-alkoxyphenols are distilled away by heating is especially desirable for use from the standpoint of simple operation, etc. In the case of such a distillation method using heating, removal becomes easier as the molecular weight of the 2-alkoxyphenols becomes smaller (so that the boiling point is lowered); accordingly, these compounds can be removed more efficiently by heating at lower temperatures. Of course, even in cases where these 2-alkoxyphenols have a large molecular weight and a high boiling point, the compounds can be sufficiently removed by heating the system to a higher temperature. However, if the polymer is heated to an excessively high temperature, the polymer may show coloring. Accordingly, in order to achieve the sufficient removal of 2-alkoxyphenols from the polymer at a sufficiently low temperature, it is desirable to use compounds [I] that have alkyl groups R with a small number of carbon atoms. Furthermore, 2-alkoxyphenols with a smaller molecular weight are also more easily removed in cases where methods other than the abovementioned heating distillation are used as means of removing the 2-alkoxyphenols from the polymer.

[0012] It is mainly for such reasons that compounds in which the abovementioned R indicates alkyl groups with 1 to 4 carbon atoms are desirable for use as the abovementioned compounds [I]. Conversely, if compounds in which the number of carbon atoms in the R groups is greater than 5 are used as the abovementioned compounds [I], the boiling point of the 2-alkoxyphenols that are produced is increased (or the molecular weight becomes larger); accordingly, sufficient removal of these 2-alkoxyphenols from the polymer becomes difficult.

[0013] Concrete examples of alkyl groups with 1 to 4 carbon atoms that are desirable as the abovementioned R groups include methyl groups, ethyl groups, n-propyl groups, isopropyl groups, n-butyl groups, sec-butyl groups, isobutyl groups and tert-butyl groups, etc. Among these groups, lower groups such as methyl groups and ethyl groups, etc., are more desirable for use, and methyl groups are especially desirable for use. Furthermore, the two R groups in formula [I] may be alkyl groups of the same type or alkyl groups of different types.

[0014] Concrete examples of compounds expressed by the abovementioned general formula [I], i. e., concrete examples of compounds [I], include bis[2-methoxyphenyl] carbonate, bis[2-ethoxyphenyl] carbonate, bis[2-(n-propoxy)phenyl] carbonate, bis[2-isopropoxyphenyl] carbonate, bis[2-n-butoxyphenyl] carbonate, bis[2-(sec-butoxy)phenyl] carbonate, bis[2-isobutoxyphenyl] carbonate, bis[2-(tert-butoxy)phenyl] carbonate, and (2-methoxyphenyl)(2-

ethoxyphenyl) carbonate, etc. Among these compounds, bis[2-methoxyphenyl] carbonate is especially desirable for use. Furthermore, these compounds [I] may be used singly, or may be used as mixtures of two or more compounds if necessary.

[0015] Various types of bisphenol compounds such as compounds used or proposed as monomers in the manufacture of universally known bisphenol type polycarbonates, etc., can be used as the abovementioned bisphenols.

[0016] Typical examples of the abovementioned bisphenols include bis(4-hydroxyphenyl)methane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)ethane, 1,2-bis(4-hydroxyphenyl)ethane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (i.e., bisphenol A), 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)octane, 4,4-bis(4-hydroxyphenyl)heptane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-diphenylmethane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylmethane, bis(4-hydroxyphenyl) ether, bis(4-hydroxyphenyl) sulfide, bis(4-hydroxyphenyl) sulfoxide, bis(4-hydroxyphenyl) sulfone, bis(4-hydroxyphenyl)ketone, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclopentane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 2,2-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)butane, 2-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethane, bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl) sulfide, bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)sulfone, bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)methane, 1,1-bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 4,4'-dihydroxybiphenyl, 2,2-bis(2-methyl-4-hydroxyphenyl)propane, 1,1-bis(2-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)butane, 1,1-bis(2-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)butane, 1,1-bis(2-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)isobutane, 1,1-bis(2-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)heptane, 1,1-bis(2-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-1-phenylmethane, 1,1-bis(2-tert-amyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)butane, bis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)methane, bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)methane, 2,2-bis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3-fluoro-4-hydroxyphenyl)propane,

2,2-bis(3-bromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-difluoro-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane [sic], 2,2-bis(3-bromo-4-hydroxy-5-chlorophenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)butane, 1-phenyl-1,1-bis(3-fluoro-4-hydroxyphenyl)ethane, bis(3-fluoro-4-hydroxyphenyl)ether, 3,3'-difluoro-4,4'-hydroxyphenylbiphenyl, 1,1-bis(3-cyclohexyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, bis(4-hydroxyphenyl)sulfoxide, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-2,2,2-trifluoroethane, etc. Among these compounds, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane and 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-diphenylmethane, etc. are especially desirable for use. Furthermore, these various bisphenols may be used singly, or if necessary, two or more of these bisphenols may be used in combination as mixtures, etc.

[0017] In the method of the present invention, one of the abovementioned compounds [I], or two or more of these compounds [I], and one of the abovementioned bisphenols, or two or more of the abovementioned bisphenols, are mixed, and the desired polycarbonate is obtained by performing an ester interchange reaction.

[0018] Ordinarily, the ester interchange reaction that is used to obtain this polycarbonate is preferably performed in the presence of an appropriate catalyst. Generally, any catalyst that accelerates an ester interchange reaction may be used as the abovementioned catalyst. Various types of catalysts, such as catalysts that have been used or proposed as catalysts for the ester interchange reaction in cases where polycarbonates are manufactured by an ester interchange reaction of universally known carbonic acid esters and bisphenols, can be used. The catalyst used may be selected with consideration being given to reaction controlling factors such as an increase in the reaction rate and control of the degree of polymerization, etc., and also (if necessary) to the relative ease of removal of the catalyst from the reaction mixture or polymer obtained, as well as to the suitability for use in cases where the catalyst remains in the polymer, and to various desired conditions such as the presence or absence of coloring of the polymer and the degree of such coloring, etc. For example, in cases where the catalyst is selected with consideration given to a sufficient prevention of coloring in the polymer obtained, catalysts such as alkali metals (e.g., lithium, sodium and potassium, etc.), alkaline earth metals (e.g., magnesium and calcium, etc.),

hydroxides or salts of such alkali metals or alkaline earth metals (e. g., organic acid salts such as lithium stearate, etc.), nitrogen-containing compounds and boron compounds, etc. are suitable for use. If necessary, furthermore, two or more catalysts may be used [in combination].

[0019] There are no particular restrictions on the proportions of the abovementioned compounds [I] and abovementioned bisphenols that are supplied to the polymerization reaction that is performed by means of the abovementioned ester interchange reaction. However, considering the stoichiometric ratio of this reaction and the complete reaction of the bisphenols, it is ordinarily desirable to set the amount of the abovementioned compounds [I] used per mole of the abovementioned bisphenols used in the range of 1.00 to 1.20 moles, preferably 1.01 to 1.10 moles, and even more preferably 1.02 to 1.07 moles.

[0020] For example, the abovementioned ester interchange reaction (polymerization reaction) can be performed at any temperature in a broad temperature range extending from the vicinity of room temperature to 300°C. In this case, the reaction can be performed in various temperature modes such as constant temperature, continuous temperature elevation or stepwise temperature elevation, etc. Furthermore, in regard to the reaction pressure, the reaction can be performed in various pressure modes such as reduced pressure, ordinary pressure, self-generated pressure of the reaction system, pressurization or a combination of these pressure modes. The reaction time that is required in order to complete the abovementioned reaction varies according to other conditions such the types and combinations of monomers used, reaction temperature and reaction pressure, etc.; ordinarily, however, a reaction time of approximately 0.5 to 10 hours is sufficient.

[0021] Furthermore, during this polymerization reaction, 2-alkoxyphenols are dissociated by the ester interchange reaction as was described above; however, a polycarbonate with a high molecular weight can be efficiently synthesized by promoting the abovementioned polymerization reaction while removing the 2-alkoxyphenols that are produced. From such a standpoint, it is ordinarily desirable to use a reaction operating mode in which the reaction temperature is increased continuously or in a stepwise manner as the polymerization reaction proceeds, while the reaction pressure is set at ordinary pressure or lower, and is reduced either continuously or in a stepwise manner. In concrete terms, for example, a system in which a first-stage reaction is performed for 0.5 to 3.0 hours at a temperature ranging from room temperature (e. g., 25°C) to 220°C and a reaction pressure ranging from ordinary pressure (e. g., 760 mmHg) to 50 mmHg, after which a second-stage reaction is performed for 0.5 to 3.0 hours at a temperature ranging from 220 to 300°C and a reaction pressure ranging from 50 to 0.1 mmHg, is desirable for use. Of course, in this case as well, the temperature and reaction pressure can be varied in a stepwise manner or varied in a continuous manner, or can be varied in various types of modes that combine both types of variation. Furthermore, the first-stage reaction need not necessarily be started from room temperature, and the final temperature or maximum temperature in the second-stage reaction need not necessarily be raised to 300°C. Furthermore, in the abovementioned two-stage reaction, the first-stage reaction and

second-stage reaction may also be performed continuously so that a single-stage reaction is performed in apparent terms. Furthermore, the abovementioned first-stage reaction and second-stage reaction may be respectively performed in separate reaction vessels, or may be performed in the same reaction vessel. Moreover, a method in which the reaction is completed (as a third stage) using a vent-equipped extruder, etc., following the abovementioned second stage reaction is also suitable for use.

[0022] For example, by using a reaction operating mode in which the temperature is elevated and the pressure is reduced, such as the abovementioned two-stage or three-stage reaction method, etc., it is possible to promote the polymerization reaction in an efficient manner while efficiently removing the 2-alkoxyphenols that are produced from the reaction system. As a result, a polycarbonate with a high molecular weight from which such 2-alkoxyphenols have been sufficiently removed can be obtained with good efficiency.

[0023] It is ordinarily desirable that the abovementioned reaction be performed in an inert atmosphere such as an inert gas, etc. In particular, in order to remove the 2-alkoxyphenols that are produced from the reaction system with good efficiency, it is desirable to perform the reaction under an inert gas current such as a current of nitrogen or argon, etc. Ordinarily, furthermore, it is not particularly necessary to use a solvent in the abovementioned reaction; if necessary, however, the reaction may also be performed using an appropriate solvent.

[0024] Adjustment of the molecular weight of the polycarbonate thus obtained can be performed by selecting the reaction conditions. If necessary, however, an appropriate molecular weight adjusting agent may also be added to the reaction system. Various types of agents, e. g., universally known agents that have been used or proposed for use in the manufacture of polycarbonates of this type, such as phenol derivatives, etc., can be used as the abovementioned molecular weight adjusting agents.

[0025] Thus, bisphenol type polycarbonates with various types of structures having various molecular weights (average molecular weights and molecular weight distributions) can be efficiently manufactured. For example, polycarbonates with sufficiently high molecular weights, in which the viscosity average molecular weight is in the range of 12,000 to 50,000, can easily be obtained. Furthermore, if the method of the present invention is used, the reaction can be sufficiently completed at a relatively low temperature of (for example) 300°C or less (as was described above). Furthermore, the 2-alkoxyphenols that are produced as by-products of the ester interchange reaction (polymerization reaction) can also be sufficiently removed from the polymer. Consequently, there is no need to expose the polymer to high temperatures, and it is therefore easily possible to obtain high-quality polycarbonates that are colorless and transparent.

[0026] If necessary, furthermore, the polymer that is produced can be obtained as a product with a desired purity by using universally known purification methods, etc. If necessary, furthermore, the 2-alkoxyphenols that are recovered during the reaction, etc., can be converted into carbonic acid ester compounds expressed by the abovementioned general formula [1] using universally known synthesis methods, etc., and can be repeatedly used as raw materials in the method of the present invention, or can be utilized for some other purpose.

[0027]

[Examples] The present invention will be concretely described below in terms of examples and comparative examples. However, the present invention is not limited by these examples.

Example 1

68.4 g (0.3 moles) of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (i. e., bisphenol A), 86.31 g (0.315 moles) of bis(2-methoxyphenyl) carbonate and 0.05 g of lithium stearate were reacted for 0.5 hour at 180 to 220°C under ordinary pressure in an argon gas current. Afterward, the pressure was reduced to 50 mmHg over a period of 0.5 hour at the same temperature. Next, the pressure was reduced to 1 mmHg while the temperature was elevated to 260°C, and a reaction was performed for 1 hour under these conditions. Following cooling, it was confirmed that a colorless transparent polymer was produced. Furthermore, when this polymer was subjected to various evaluations, it was confirmed that this polymer was a bisphenol A polycarbonate with a sufficiently high molecular weight, i. e., a viscosity average molecular weight of 28,700; furthermore, no residual 2-methoxyphenol was observed.

[0028] Comparative Example 1

A reaction was performed by the same operation as in Example 1, except that 67.41 g (0.315 moles) of diphenyl carbonate was used instead of 86.31 g of bis(2-methoxyphenyl) carbonate. As a result, the polymer that was obtained was a brittle polycarbonate; furthermore, although this polycarbonate was transparent, the polymer was colored a light yellow color, and the viscosity average molecular weight of the polymer did not exceed 16,400.

[0029] Comparative Example 2

A reaction was performed by the same operation as in Example 1, except that 103.86 g (0.315 moles) of bis(2-methoxycarbonylphenyl) carbonate was used instead of 86.31 g of bis(2-methoxyphenyl) carbonate. As a result, the

polymer that was obtained was a colorless transparent polycarbonate with a viscosity average molecular weight of 29,300. However, this polymer exhibited the slight odor of methyl salicylate. When this polymer was heat-treated under reduced pressure in order to eliminate the methyl salicylate odor, the polymer showed coloring.

[0030]

[Merits of the Invention] In the method of the present invention, polycarbonates are synthesized by an ester interchange reaction of specified carbonic acid ester compounds, i. e., bis(2-alkoxyphenyl) carbonates, and bisphenols. Accordingly, polycarbonates that have a sufficiently high molecular weight can be obtained by a reaction that is performed for a short time under mild conditions (i. e., at a low temperature). Furthermore, the 2-alkoxyphenols that are dissociated by the ester interchange reaction can be sufficiently removed from the polymer at a relatively low temperature during the reaction, etc. Consequently, a drop in quality such as coloring of the polymer, etc. can be sufficiently prevented. Accordingly, various types of high-quality polycarbonates can be efficiently manufactured. Furthermore, in the method of the present invention, there is no use of harmful halogen-containing carbonic acid ester forming compounds, e.g., carbonyl dihalides such as phosgene, etc., or haloformate compounds such as chloroformate, etc. Accordingly, the method of the present invention is safe, and there are no problems such as corrosion of the equipment, etc. Consequently, the cost of the apparatus and equipment can be greatly reduced compared to the phosgene method; furthermore, the advantage of greatly simplified operation, etc., is obtained. Specifically, if the present invention is used, a polycarbonate manufacturing method which possesses the abovementioned advantages, and which is therefore extremely advantageous in terms of practical use, can be provided.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9282

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> C 0 8 G 64/06 64/30	識別記号 N P T N P U	府内整理番号 8933-4 J 8933-4 J	F I	技術表示箇所
---	------------------------	--------------------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

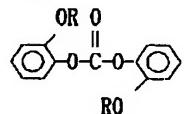
(21)出願番号 特願平3-189448	(71)出願人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日 平成3年(1991)7月4日	(72)発明者 重松一吉 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
	(72)発明者 戸川 純史 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
	(74)代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54)【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57)【要約】

【目的】 有毒なホスゲン等のカルボニルジハライドやハロゲン含有炭酸エステル形成性化合物を用いることなく、エステル交換反応によりビスフェノール類から高品質のポリカーボネートを温和な条件で効率よく製造する方法を提供する。

【構成】 下記の一般式 [I]



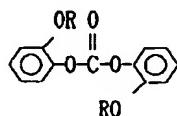
{但し、式[I]中のRはアルキル基を示し、また、式[I]中の2つのRは互いに同じでもよいし、相違してもよい。}で表されるビス[2-アルコキシフェニル]カーボネートとビスフェノール類とをエステル交換反応させることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式 [I]

【化1】



(但し、式[I]中のRはアルキル基を示し、また、式[I]中の2つのRは互いに同じでもよいし、相違してもよい。)

で表されるビス[2-アルコキシフェニル]カーボネットとビスフェノール類とをエステル交換反応させることを特徴とするポリカーボネットの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネットの製造方法に関し、より詳しくは、有毒なホスゲン等のカルボニルジハライドやクロロホルメート化合物等のハロホルメート化合物などのハロゲン含有炭酸エステル形成性化合物を用いることなく、エステル交換反応によりビスフェノール類から高品質のポリカーボネットを温和な条件で効率よく製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ビスフェノールA系ポリカーボネットで代表される芳香族ポリカーボネット(PC)は、特に耐衝撃性等の機械的強度及び耐熱性に優れ、また、耐溶剤性、成形の際の寸法安定性、透明性、絶縁性、難燃性など他の多くの点でも優れるなどエンジニアリング樹脂としての条件を数多く備えていることから、精密機械部品自動車部品、電気・電子材料、光学材料など各種の分野における素材として広範囲の用途に利用されており、また、期待されている。

【0003】このポリカーボネットの製造法としては、従来から種々の方法が提案されているが、このうち工業的な立場からはビスフェノールA等のビスフェノール類と炭酸エステル形成性化合物との反応による方法が重要であり、特に、①ビスフェノール類とホスゲンとを溶液中で反応させる方法、②ビスフェノール類とホスゲンとを気液界面で反応させる方法、③ビスフェノール類と炭酸エステル化合物とをエステル交換反応させる方法が重要である。

【0004】しかしながら、上記①の方法では、ビスフェノール類だけでなくホスゲンを十分に溶解させるために溶媒として高価なビリジンを用いるという欠点があり、また、①及び②の方法では、毒性が強く、腐食性を有するホスゲンを用いているため、安全性の確保及び装置の腐食防止の点から、高価な機材や設備を必要とするという欠点がある。これに対して、③のエステル交換反応を利用する方法は、取り扱いにくいホスゲンを用いないので安全であるが、必ずしも特別な溶媒を必要としない。

2

ないなどの種々の利点を有する簡便な方法である。しかしながら、従来提案されている③の方法には、いずれも適切な炭酸エステル化合物を用いていないなどの理由によって、反応性が不十分であったり、あるいは、後述のように得られるポリカーボネットが着色したりして、高品質のポリマーが得られないという技術的な問題点がある。こうした事情によって、この種のポリカーボネットの工業的製造は、現在、ほとんど上記の②の方法によって行われている。

【0005】しかし、上記③のようにエステル交換反応を利用する方法は、ホスゲンやクロロホルメート等の有害な含ハロゲン化合物を使用しなくてよいという基本的な利点を有する簡便な方法であるので、上記の技術的な問題点が十分に解決されたならば、工業的に上記①や②をしのぐ方法となるはずである。ところで、このエステル交換反応による方法においては、少なくとも十分な反応性を得るために、ビスフェノール類と反応させる炭酸エステルとしてどのような化合物を用いるかが重要なポイントとなる。

【0006】このような点を鑑みて、③のエステル交換反応を利用する方法について、上記の技術的問題点を解決して高品質のポリカーボネットを効率よく製造しようとする試みが種々検討されてきた。これら従来のエステル交換反応による方法のうち、特に注目される方法として、ビスフェノール類と反応させる炭酸エステルとしてビス[2-アルコキシカルボニルフェニル]カーボネットを用いる方法が提案されている(米国特許明細書4,323,668号)。この米国特許明細書には、ビス[2-アルコキシカルボニルフェニル]カーボネットを用いることにより、従来のジフェニルカーボネットを用いる場合に比べて、より低温における短時間の反応で高品質のポリカーボネットを得ることができることが示されている。しかしながら、この従来の方法では、そのエステル交換反応によって必然的に生成する2-アルコキシカルボニルフェノールが高沸点であるため、ポリマー中に残留したり、また、その残留量を減らすために高温にするとポリマーが着色するなどの問題点があった。

【0007】

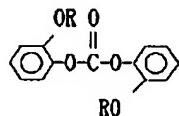
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の事情を鑑みてなされたものである。本発明の目的は、前記従来技術における種々の問題点を解決し、有害で取り扱いにくいホスゲン等のカルボニルジハライドやクロロホルメート化合物等のハロホルメート化合物などのハロゲン含有炭酸エ斯特ル形成性化合物を用いることなく、適切な炭酸エ斯特ル化合物を用いたエ斯特ル交換反応によりビスフェノール類から高品質のポリカーボネットを温和な条件(低温)で短時間の反応で効率よく得ることができる実用上極めて有利なポリカーボネットの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来のビスフェノール系ポリカーボネートの製造方法における前記各種の問題点を解決すべく、有害で取り扱いにくいホスゲン等の含ハロゲン炭酸エステル形成性化合物を用いないでもよい炭酸エステルとビスフェノール類のエステル交換反応を利用する方法について鋭意研究を行った。その際、主として、ビスフェノール類と反応させる炭酸エステルの種類に注目して種々検討を行った。その結果、該炭酸エステルとして特定の構造の化合物すなわちビス[2-アルコキシフェニル]カーボネートを用いることによって、エステル交換反応つまり重合反応が比較的低温でも短時間で進行し、各種のビスフェノール系ポリカーボネートが温和な条件で効率よく得られることを見出した。また、この方法によると、該エステル交換反応によって脱離する2-アルコキシフェノールが比較的低沸点であるので、反応中の反応系や生成ポリマーから比較的低温で容易に除去することができるので、ポリマー中に残留しにくく、ポリマーの着色等の品位の低下などの問題もなく、この点を含めて著しく高品質のポリカーボネートを簡便に得ることができることを見出した。

【0009】本発明者らは、主としてこれらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記の一般式[I]

【化2】



{但し、式[I]中のRはアルキル基を示し、また、式[I]中の2つのRは互いに同じでもよいし、相違していてもよい。}で表されるビス[2-アルコキシフェニル]カーボネートとビスフェノール類とをエステル交換反応させることを特徴とするポリカーボネートの製造方法を提供するものである。

【0010】前記一般式[I]中のRは、一般には、どのようなアルキル基でもよく、例えば、炭素数1~6程度の各種の構造のアルキル基とすることができますが、下記に示すように目的生成物であるポリマー（ポリカーボネート）と共に生成する2-アルコキシフェノールのポリマーからの除去し易さを考慮すると、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

【0011】すなわち、本発明の方法においては、前記一般式[I]で表される化合物すなわちビス[2-アルコキシフェニル]カーボネート（以下、これを化合物[I]と略記することがある。）と前記ビスフェノール類とのエステル交換反応によって所望のポリカーボネートを合成するが、その際のエステル交換反応によって化合物[I]中の2-アルコキシフェニルもしくは2-アルコキシフェニルオキシ部分が2-アルコキシフェノールと1,4脱離する。したがって、反応後の反応混合物中

には目的生成物であるポリマー（ポリカーボネート）と前記脱離した2-アルコキシフェノールとが共存することになる。そこで、ポリマーを精製するためには該2-アルコキシフェノールを除去することになる。この2-アルコキシフェノールのポリマーからの除去方法としては、特に制限はなく、各種の方法が適用可能であるが、通常は、加熱により2-アルコキシフェノールを留去する方法が操作が簡単であるなどの点から特に好適に採用される。この加熱による留去方式の場合、2-アルコキシフェノールは、その分子量が小さく沸点がより低いものほど除去が容易となり、より低温での加熱でより効率よく除去することができる。もちろん、2-アルコキシフェノールの分子量が大きく沸点が高い場合にも、より高温で加熱すれば、これを十分に除去することができる。しかしながら、ポリマーをあまり高い温度で加熱するとポリマーが着色することがある。したがって、2-アルコキシフェノールをポリマーから、十分に低い温度で十分に除去するためには、炭素数が小さいアルキル基Rを有する化合物[I]を用いることが好ましいのである。また、2-アルコキシフェノールのポリマーからの除去手段として上記加熱留去以外の他の方法を用いる場合にも、概して、2-アルコキシフェノールは、分子量が小さいほど除去しやすい。

【0012】主としてこのような理由によって、化合物[I]としては、Rが炭素数1~4のアルキル基であるものが好ましく使用されるのである。逆に、化合物[I]としてRの炭素数が5より大きいものを使用すると、生成する2-アルコキシフェノールの沸点が高くなる（あるいは分子量が大きくなる）ので、該2-アルコキシフェノールのポリマーからの十分な除去が容易には行い難くなる。

【0013】前記Rとして好ましい炭素数1~4のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソプロビル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基などを挙げることができる。これらの中でも、メチル基、エチル基等のより低級のものが好ましく、特にメチル基が好ましい。なお、式[I]中の2つのRは、同種のアルキル基でもよく、相異なる種類のアルキル基でもよい。

【0014】前記一般式[I]で表される化合物すなわち化合物[I]の具体例としては、例えば、ビス[2-メトキシフェニル]カーボネート、ビス[2-エトキシフェニル]カーボネート、ビス[2-(n-ブロボキシ)フェニル]カーボネート、ビス[2-イソプロボキシフェニル]カーボネート、ビス[2-(n-ブトキシ)フェニル]カーボネート、ビス[2-(sec-ブトキシ)フェニル]カーボネート、ビス[2-イソブロキシフェニル]カーボネート、ビス[2-(tert-ブトキシ)フェニル]カーボネート、（2-メトキシフェニル）（2-エトキシフェニル）カーボネートなどを

5

挙げることができる。これらの中でも、特に、ビス[2-メトキシフェニル]カーボネートが好ましく使用される。なお、これらの化合物[1]は、1種単独で使用してもよいし、必要に応じて、2種以上を混合物等として併用してもよい。

【0015】前記ビスフェノール類としては、公知のビスフェノール系ポリカーボネートの製造の際のモノマーとして使用又は提案されているものなど各種のビスフェノール化合物が使用可能である。

10

ロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス  
(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパ  
ン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシ  
フェニル) プロパン、2, 2-ビス(3-ブロモ-4-  
ヒドロキシ-5-クロロフェニル) プロパン、2, 2-  
ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) ブ  
タン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキ  
シフェニル) ブタン、1-フェニル-1, 1-ビス(3  
-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) エтан、ビス  
20 (3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、  
3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ヒドロキシフェニル  
ビフェニル、1, 1-ビス(3-シクロヘキシリ-4-  
ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、ビス(4-ヒド  
ロキシフェニル) スルホキシド、1, 1, 1, 3, 3,  
3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェ  
ニル) プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェ  
ニル)-1-フェニル-2, 2, 2-トリフルオロエタ  
ンなどを挙げることができる。これらの中でも、2, 2-  
ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-  
30 ビス(4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1,  
1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ジフェ  
ニルメタンなどが好適に使用される。なお、これら各種  
のビスフェノール類は、1種単独で使用してもよいし、  
必要に応じて、2種以上を混合物等として併用してもよ  
い。

〔0017〕本発明の方法においては、少なくとも、1種又は2種以上の前記化合物〔I〕と1種又は2種以上の前記ビスフェノール類とを混合し、エステル交換反応を行うことによって所望のポリカーボネートを製造する。

【0018】このポリカーボネートを得るためのエステル交換反応は、通常、適当な触媒の存在下で行うのが好ましい。該触媒としては、一般に、エステル交換反応を促進するものであればよく、公知の炭酸エステル類とビスフェノール類とのエステル交換反応によるポリカーボネートの製造の際にそのエステル交換反応の触媒として使用又は提案されているものなど各種のものが使用可能である。使用する触媒は、反応速度の向上及び重合度の制御等の反応制御因子の他に、必要に応じて例えば、得られた反応混合物やポリマーなどからの脱触媒の容易

さ、あるいは、ポリマー中に残留した場合の使用目的上の良否、さらにはポリマーの着色の有無又は程度など所望の各種の条件を考慮して選定すればよい。例えば、得られるポリマーの着色を十分に防止することも考慮して触媒を選定する場合には、触媒として、例えば、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなど）、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウムなど）、それらの水酸化物や塩類（例えば、ステアリン酸リチウム等の有機酸塩）、含窒素化合物、ボロン化合物などが好適に使用される。なお、必要に応じて、2種以上の触媒を用いることもできる。

【0019】前記エステル交換反応による重合反応に供する前記化合物〔I〕と前記ビスフェノール類の割合としては、特に制限はないが、この反応の化学量論比とビスフェノール類の反応の完結を考慮して、使用するビスフェノール類1モル当たりの前記化合物〔I〕の使用量を、通常1.00～1.20モル、好ましくは1.01～1.10モル、より好ましくは1.02～1.07の範囲に選定するのが好適である。

【0020】前記エステル交換反応（重合反応）は、例えば常温付近～300°Cという広い温度範囲にある温度で行うことができ、その際、一定温度、連続的又は段階的昇温など各種の温度モードで行うことができる。また、反応圧力としては、減圧、常圧、反応系の自圧、加圧下あるいはこれらの組合せた種々の圧力モードで行うことができる。前記反応を完結させるための反応時間は、使用モノマーの種類や組合せ、反応温度、反応圧力等の他の条件によって異なるが、通常、0.5～10時間程度とすれば十分である。

【0021】なお、この重合反応の際には、前記したようにエステル交換反応によって2-アルコキシフェノールが脱離するが、この生成する2-アルコキシフェノールを除去しながら前記重合反応を進めることによって高分子のポリカーボネートを効率よく合成することができる。このような点から、通常、重合反応の進行度に従って、反応温度を段階的にあるいは連続的に増加し、一方、反応圧力を常圧以下として段階的あるいは連続的に減少させる反応操作モードが好適に採用される。具体的には、例えば、常温（例えば、25°C）～220°Cの温度、常圧（例えば、760 mmHg）～50 mmHgの反応圧力の条件で、0.5～3.0時間かけて第一段目の反応を行い、次いで、220～300°Cの温度、50～0.1 mmHgの反応圧力の条件で、0.5～3.0時間かけて第二段目の反応を行う方式が好ましく採用される。もちろん、この場合にも、温度及び反応圧力は階段状に変化させてもよいし、連続的に変化させてもよいし、あるいはそれらを組合せた各種のモードで変化させてもよい。また、第一段目の反応は必ずしも常温からスタートさせないでもよいし、第二段目の反応における最終温度も1,000°C未満で下げな

いでもよい。なお、上記の2段反応は、第一段目の反応と第二段目の反応を連続的に行い、見かけ上、一段反応のように行うこともできる。また、上記第一段目の反応と第二段目の反応は、それぞれ別々の反応器中で行ってもよいし、同一の反応器中で行ってもよい。また、前記第二段目の反応に引き続いて、第三段目として、ペント付きの押出機等を用いて反応を完結させる方法も好適に採用される。

【0022】例えば、上記のような二段又は三段反応方法等の昇温式かつ降圧式の反応操作モードを用いることによって生成する2-アルコキシフェノールを反応系から効率よく除去させながら効率よく重合反応を進めることができ、その結果、2-アルコキシフェノールが十分に除去された高分子量のポリカーボネートを効率よく得ることができる。

【0023】前記反応は、通常、不活性ガス等の不活性雰囲気下で行うのが好ましく、特に生成する2-アルコキシフェノールの除去を効率よく行うために、例えば窒素やアルゴン等の不活性ガス気流下で反応を行うのが好ましい。また、前記反応には、通常、特に溶媒を用いないでもよいが、必要に応じて、適当な溶媒を用いて行うことも可能である。

【0024】得られるポリカーボネートの分子量の調節は、反応条件の選定によっても行うことができるが、必要に応じて、反応系に適当な分子量調節剤を添加して行ってもよい。該分子量調節剤としては、公知のこの種のポリカーボネートの製造の際に使用又は提案されているもの、例えば、フェノール誘導体など各種のものが使用可能である。

【0025】以上のようにして、各種の分子量（平均分子量及び分子量分布）を有する各種の構造のビスフェノール系ポリカーボネートを効率よく製造することができる。例えば、粘度平均分子量が12,000～50,000の範囲にある十分に高分子量のポリカーボネートを容易に得ることができる。また、本発明の方法によると、前記したように例えば300°C以下という比較的低温で、十分に反応を完結させることができ、しかも、エステル交換反応（重合反応）の際生成する2-アルコキシフェノールもポリマーから十分に除去することができるので、ポリマーを高温に曝さないでもよく、したがって、無色透明の高品質のポリカーボネートを容易に得ることができる。

【0026】なお、得られたポリマーは、必要に応じて、公知の精製法等に従って、所望の精製度の製品として取得することができる。また、反応中等に回収された2-アルコキシフェノールは、必要に応じて、公知の合成法等によって前記一般式〔I〕で表される炭酸エステル化合物に変換して、本発明の方法における原料として繰り返し使用することもできるし、あるいは、他の目的に利用することもできます。

## 【0027】

【実施例】以下に、本発明を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 実施例1

2. 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[すなわち、ビスフェノールA]68.4g(0.3モル)とビス[2-メトキシフェニル]カーボネート86.31g(0.315モル)とステアリン酸リチウム0.05gをアルゴン気流中、常圧下において、180~220°Cで0.5時間反応させた。その後、同温度で圧力を0.5時間かけて50mmHgまで減圧にした。次いで、温度を260°Cまで昇温しながら圧力を1mmHgまで減圧にし、この条件で1時間反応させた。冷却後、無色透明のポリマーが得られたことを確認した。また、このポリマーについて種々の評価を行ったところ、このポリマーは、粘度平均分子量が28,700と十分に高分子量のビスフェノールAポリカーボネートであり、2-メトキシフェノールの残留は認められなかった。

## 【0028】比較例1

実施例1において、ビス[2-メトキシフェニル]カーボネート86.31gに代えてジフェニルカーボネート67.41g(0.315モル)を用いた以外は、実施例1と同様の操作で反応を行った。その結果、得られたポリマーはもろく、また、透明ではあるが淡黄色に着色したポリカーボネートであり、その粘度平均分子量は16,400に留まった。

## 【0029】比較例2

実施例1において、ビス[2-メトキシフェニル]カーボネート86.31gに代えてビス[2-メトキシカル

ボニルフェニル]カーボネート103.86g(0.315モル)を用いた以外は、実施例1と同様の操作で反応を行った。その結果、得られたポリマーは、粘度平均分子量が29,300で、無色透明のポリカーボネートではあったが、このポリマーは、若干のサリチル酸メチル臭を有していた。そこで、このポリマーを300°Cで減圧加熱処理し、サリチル酸メチル臭を除去したところ、ポリマーが着色した。

## 【0030】

【発明の効果】本発明の方法では、ビス[2-アルコキシフェニル]カーボネートという特定の炭酸エステル化合物とビスフェノール類とのエステル交換反応によりポリカーボネートを合成するので、十分に高分子量のポリカーボネートを温和な条件(低温)で短時間の反応で効率よく得ることができる。しかも、エステル交換反応によって脱離する2-アルコキシフェノールを反応中等の比較的低温でポリマーから十分に除去することができる所以、ポリマーの着色等の品位の低下を十分に防止することができ、したがって、高品質の各種のポリカーボネートを効率よく製造することができる。また、本発明の方法では、有害で取り扱いにくいホスゲン等のカルボニルジハライドやクロロホルム等のハロホルム化合物などのハロゲン含有炭酸エステル形成性化合物を用いないので、安全で、装置の腐食等の問題もなく、ホスゲン法に比較的して装置や設備のコストを大幅に低減することができ、しかも操作が著しく簡便になるなども利点がある。すなわち、本発明によると、上記の種々の利点を有する実用上極めて有利なポリカーボネートの製造方法を提供することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.